

⑫ 公開特許公報(A)

平2-29500

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④3公開 平成2年(1990)1月31日

C 11 D 11/04

7614-4H

10/02

7614-4H

17/06

7614-4H

//C 11 D 10/02

1:24

3:14

3:065

3:08

3:04)

審査請求 未請求 請求項の数 18 (全14頁)

④4発明の名称 粒状洗剤組成物の製造法

②特 願 平1-140918

②出 願 平1(1989)6月2日

優先権主張 ②1988年6月3日③米国(US)③202773

⑦発 明 者 グワルティエロ・バル イタリア共和国ローマ, ビアレ・イオニオ 245
レツタ

⑦発 明 者 アントニオ・ビアンチ イタリア共和国ローマ, ビア・エンメ・ジ・カボツチ 14

⑦出 願 人 コルゲート・パーモリ アメリカ合衆国ニューヨーク州10022, ニューヨーク市パ
ブ・カンパニーーク・アベニュー 300

⑦代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外4名

明 細 書

1. (発明の名称)

粒状洗剤組成物の製造法

2. (特許請求の範囲)

1. (a) 反応容器内にて、アニオン性有機合成洗剤用酸とこれに対する中和剤とを、相当する中和洗剤塩が液状又はスラリー状で生成するのに十分な比率で反応させる工程;

(b) 前記中和洗剤塩を反応容器から取り出す工程; 及び

(c) こうして得られた洗剤塩を吸収区域においてこれに対する粒状キャリアーと直接接触させ、洗剤塩-キャリアー組成物を粒状の形態で得る工程;

の各工程を含む、粒状洗剤組成物の製造法。

2. 前記アニオン性洗剤用酸がナトリウム直鎖 C₁₂₋₁₃ アルキルベンゼンスルホン酸であり、前記中和反応が反応容器内にて水性液状媒体中で行われ、水性媒体中の洗剤塩が反応容器から直接吸収区域に排出され、このとき固体キャリアー物

質の粒子がガス状媒体中で循環されていて、これらの粒子に対して前記中和洗剤塩がスラリー状で噴霧され、これによって中和洗剤塩が吸収される、請求項1記載の製造法。

3. 前記洗剤用酸がナトリウム直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸であり、前記中和剤が本質的に化学量論比率にて使用される濃度約50%の水酸化ナトリウム水溶液であり、前記洗剤塩が水溶液の形で高温にて反応容器から前記吸収区域に排出され、前記ガス状媒体が空気であり、そして前記キャリアー物質がベントナイト、ゼオライト、及び水溶性の無機ビルダー塩からなる群から選ばれる、請求項2記載の製造法。

4. 前記吸収区域が壁体で仕切られ、前記粒状キャリアーがベントナイト粉末であり、このベントナイト粉末が、ベントナイトによる洗剤塩溶液の吸収が起こる前に洗剤塩溶液が吸収区域仕切り壁体に接触するのを防ぐような様式で、噴霧された洗剤塩溶液の周りで吸収区域を通過して移動されている、請求項3記載の製造法。

5. 吸収区域を通過する物質の通路が実質的に垂直の下向きで、その移動は垂直軸の周りで行われ、得られた洗剤塩-ベントナイト組成物がアグロメレーター、グラニューレーター、又はタンブリングドラムに直接供給され、そこにおいて状態調整されるかあるいは米国特許系列にて4~120 シーズの範囲の粒子サイズを有するビーズの形態にされ、又は前記組成物がミキサーに供給されてから引き続きアグロメレーター、グラニューレーター、又はタンブリングドラムに供給され、上記のような粒子サイズを有するビーズの形態にされる、請求項4記載の製造法。

6. キャリヤー区域からの洗剤塩-ベントナイト組成物が流動床凝集化区域に直接装入され、このとき前記凝集化区域を貫いて空気が前記吸収区域に向かって上向きに移動しており、洗剤塩-ベントナイト組成物が前記吸収区域から下向きに前記凝集化区域へと移動している、請求項4記載の製造法。

7. 直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリ

のための手段；

を含む、洗剤組成物の製造装置。

9. 前記吸収チャンバーがアグロメレーター、グラニューレーター、又はタンブリングドラムに直接繋がっていて、ここで前記洗剤塩-キャリヤー組成物がビーズの形態にされるか、あるいは前記吸収チャンバーがミキサーに直接繋がっていて、このミキサーがアグロメレーター、グラニューレーター、又はタンブリングドラムと繋がっている、請求項8記載の製造装置。

10. 前記反応容器が前記吸収チャンバーに直接繋がっており、中和された液状の洗剤塩を反応容器から吸収チャンバーへと排出するための前記手段が洗剤塩を吸収チャンバーの内部に排出し、キャリヤー物質を吸収チャンバーに装入するための前記手段がキャリヤー物質を洗剤塩溶液の外側に装入し、そして吸収チャンバーの含有物を循環するための前記手段が空気を循環するための手段である、請求項9記載の製造装置。

11. 前記反応容器が垂直軸に関して本質的に

ウムとベントナイトとの比率が1:3~1:4の範囲であり、得られたビーズのサイズが第10~100シーズの範囲である、請求項6記載の製造法。

8. (a) 反応容器；

(b) 液状のアニオン性有機合成洗剤用酸とこれに対する水性液状中和剤とを前記反応容器中に別々に送り込むための手段；

(c) これらの反応物を前記反応容器中にて混合するための手段、このとき反応物は互いに接触すると反応し、そして吸収チャンバーが前記反応容器と繋がっている；

(d) 中和された液状の洗剤塩反応生成物を前記反応容器から取り出し、この反応生成物を前記吸収チャンバー中に排出するための手段；

(e) 前記吸収チャンバーに粒状のキャリヤー物質を装入するための手段；及び

(f) 前記吸収チャンバーの含有物、洗剤塩、前記吸収チャンバー中にて前記キャリヤーと前記洗剤塩溶液との接触により得られた組成物、及びキャリヤーを、前記吸収チャンバー中で循環する

円筒形であって円筒形又はフラストコニカルな形の吸収チャンバーの頂部に掘え付けられており、前記吸収チャンバーに粒状のキャリヤー物質を装入するための前記手段が前記キャリヤー物質の流動床であって、この流動床が前記反応容器を取り囲み、液状アニオン性洗剤塩の外側に制御可能な形でキャリヤー物質粒子を前記吸収チャンバー中に排出し、これにより前記洗剤塩溶液が前記キャリヤー粒子によって吸収される前に前記洗剤塩溶液と前記吸収チャンバーの壁体との接触が起こるのが防止される、請求項10記載の製造装置。

12. 前記吸収チャンバーが流動床ミキサー又は流動床アグロメレーターに直接連結され、流動空気が前記の流動床ミキサー又は流動床アグロメレーターを上向きに進んで前記吸収チャンバー中及び前記吸収チャンバーに装入されている前記キャリヤー物質の流動床中へと入り、そして前記吸収チャンバーから出る洗剤塩-キャリヤー組成物が前記の流動床ミキサー又は流動床アグロメレーターへと直接進む、請求項11記載の製造装置。

13. 前記の流動床ミキサー又は流動床アグロメレーターが、凝集した粒子に硬化用バインダー溶液を塗布するための手段及びこのようにして得られた粒子を乾燥するための手段と繋がっている流動床アグロメレーターである、請求項11記載の製造装置。

14. 前記吸収チャンパーがミキサーに直接連結されていて、前記ミキサーがターボアグロメレーターと繋がっており、前記ターボアグロメレーターにおいて洗剤塩-キャリアー組成物の乾燥ピーズが得られる、請求項11記載の製造装置。

15. 前記粒状キャリアーが無機ビルダー塩である、請求項1記載の製造法。

16. 前記無機ビルダー塩が炭酸ナトリウムである、請求項15記載の製造法。

17. (a) ベントナイト粉末の存在下、壁体で仕切られた吸収区域において、アニオン性有機合成洗剤用酸と前記アニオン性有機合成洗剤に対する過剰の中和用粒状ビルダー塩とを、ビルダー塩とベントナイトの内側にて前記吸収区域に液状

る工程

を含む、壁体で仕切られた中和区域において粒状ビルダー入り洗剤組成物を製造する方法。

3. (発明の詳細な説明)

(産業上の利用分野)

本発明は、必要に応じて生成させたアニオン性洗剤塩から直接粒状洗剤組成物を製造する方法に関する。さらに詳細には、本発明は、相当するアニオン性洗剤用酸と中和剤の水溶液とを反応させることによって、そして分離操作及び／又は精製操作を直ちに行うことなく、得られた液状／ペースト状の洗剤溶液をベントナイト粉末のようなキャリアー粒子に吸収させることによって、高濃度の粒状ビルダー入り洗剤組成物の有用な成分である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)/キャリアー(ベントナイト)洗剤組成物を製造することに関する。次いで、このような粒子又はその凝集塊(これらの粒子又は凝集塊においてアニオン性洗剤がベントナイトに吸収される)は、噴霧乾燥した粒子又は他のベースビルダー粒

水性洗剤用酸を送り込むことによって反応させる工程、このとき前記のビルダー塩とベントナイトは前記洗剤用酸の外側にて前記吸収区域に送り込まれる；及び

(b) 前記吸収区域において、空気の動きにより液滴状態の前記洗剤用酸と前記ビルダー粒子とを混合する工程、このとき空気の動きによる混合によって、前記洗剤用酸が前記のビルダー塩及びベントナイト粒子と接触する前に、また中和された洗剤塩がベントナイトによって吸収される前に、液状洗剤用酸と前記吸収区域の壁体との接触が起こるのが防止される；

の各工程を含む、粒状洗剤組成物の製造法。

18. アニオン性有機合成洗剤用酸の液滴と中和区域の壁体との間において回転運動している状態で保持されている炭酸ナトリウム粒子の内部に前記洗剤用酸を液滴の形で噴霧することにより、実質的に全ての洗剤用酸が炭酸ナトリウムによって中和され、そして過剰の炭酸ナトリウムと共に中和された洗剤塩の粒子が得られるまで反応させ

子とよく混ざるよう、さらに凝集されて所望のサイズの粒子にされる。さらに本発明の範囲内には本明細書に開示のプロセス及びその変形プロセスを実施するための装置も含まれており、中和水溶液の代わりに粉末ビルダー塩が中和剤として使用される。

(従来の技術)

アニオン性有機合成洗剤(例えば、親油性の硫酸及びスルホン酸のナトリウム塩)の製造においては、従来より中和操作は水酸化ナトリウム水溶液のような中和剤水溶液を使用して行われている(但し、“乾燥”中和に対しては、炭酸ナトリウムや重炭酸ナトリウムのようなアルカリ塩粉末も使用されている)。中和される洗剤用酸は、硫酸化剤、スルホン化剤又はそれらの副生物(例えば硫酸)を含有していてもよく、従って中和反応においてはしばしば硫酸ナトリウムが生成するが、この硫酸ナトリウムは、溶媒抽出を行った後に溶媒(エタノールやイソプロパノールの場合が多い)を蒸発除去することによって、洗剤用酸から分離

することができる。またこれとは別に、中和する前に洗剤用酸を硫酸から分離精製することもできるし、あるいはこうした精製操作を行う必要のない場合もある。

中和された洗剤塩は乾燥した後洗剤組成物中に組み込まれるか、あるいは予備乾燥を行うことなく、このような洗剤塩の溶液もしくは分散液がミキサーもしくはクラッチャー中にて所望する最終洗剤組成物の他の成分と混合され、得られた水性スラリーが噴霧乾燥される。残念なことに、このようなクラッチャーによる混合の場合にはアニオン性洗剤が存在するために、噴霧乾燥したビーズの嵩密度は所望しているものより低くなる傾向があり、従って得られた生成物は、“濃縮”粒状洗剤組成物や粒状ビルダー入り洗剤組成物（自動洗濯機内への自動計量分配にて使用される）の製造に対して適さなくなる。しかしながら、噴霧乾燥することによって、あるいは有機物質を殆ど存在させずにかつアニオン性有機合成洗剤を存在させずに粒状物もしくは小球体の形で高嵩密度のベ-

スビルダービーズを製造し、次いでアニオン性有機合成洗剤とそれに対する無機キャリアー（例えばベントナイト）からなる凝集塊とこのビーズとを混合することによって、比較的嵩密度の高いビルダー入り粒状アニオン性有機合成洗剤組成物をつくることができる。こうしたプロセスとその生成物については、米国特許出願 S.N. 07/187,102 及び 07/187,103 にそれぞれ、「布帛軟化用粒状洗剤組成物とその製造法」及び「布帛軟化用高嵩密度粒状アニオン性有機合成洗剤組成物の製造法」と題して説明されている（上記特許出願はいずれも1988年4月28日付けで提出されており、これらを参照の形でここに引用する）。

洗剤用酸を水性中和剤で中和すること、及び LAS とベントナイトを凝集塊にすることによって洗剤組成物を作製することは上記の特許出願に説明されているけれども、洗剤用酸（又は過剰の硫酸を含有した洗剤用酸）を中和剤で中和し、そして（その後直ちに）得られた洗剤塩溶液をベントナイト粉末のようなキャリアー粒子に吸収させる

ことによって洗剤塩溶液を直接粒状生成物にすることは、本発明以前においては知られていない。さらに、このような洗剤塩-キャリアー粒子を凝集させて、好ましい噴霧乾燥無機ビルダー塩ベースビーズと同じサイズのビーズにし、これによって高嵩密度のビルダー入り粒状洗剤組成物を作製することについても知られていない。

（課題を解決するための手段）

本発明によれば、粒状洗剤組成物を製造する方法は、（a）反応容器内にて、アニオン性有機合成洗剤用酸とこれに対する中和剤とを、相当する中和洗剤塩が液状で生成するのに十分な比率で反応させる工程；（b）前記中和洗剤塩を反応容器から取り出す工程；及び（c）こうして得られた洗剤塩を吸収区域においてこれに対する粒状キャリアーと直接接触させ、洗剤塩-キャリアー組成物を粒状の形態で得る工程；の各工程を含む。さらに、本発明の方法を実施する際に使用する装置も本発明に含まれる。さらに、アルカリ性ビルダー塩粉末（例えば炭酸ナトリウム）を使用

して中和を行う場合もある。

第1図において、粉末フィーダー11が粉末キャリアー（例えばベントナイト）を反応器（第2図と第3図に図示）の外側の通路を通して吸収区域13（壁体15で仕切られている）へと供給し、その場で中和された洗剤塩溶液又はスラリー17がノズル19を通して吸収区域内に噴霧される。スルホン酸と苛性混合物（中和用溶液）が、それぞれライン21と23を通して反応器（第1図には図示せず）へと入るよう示されている。吸収区域13においては、ベントナイト粉末と（液滴の形の）中和された洗剤塩溶液が懸濁状態に保持され、そして流動床ミキサー-アグロメレーター25から吸収区域に導入されている空気によって激しい運動状態に保持されている。少なくとも一部は凝集した生成物が、前記流動床（ベントナイトと LAS 溶液をある程度凝集させる作用を果たす）から回転している水平ドラムアグロメレーター27へと進む。所望する最終組成物のさらなる成分は、粉末チャージャー28から加えることができ、また液状成分を加え

ることもでき、そして必要であればこのような添加をさらに上流にて行うこともできる。大きすぎるサイズの粒子は振動篩29によってふるい分けられ、ふるい分けられた生成物は遠心分離機31へと送られて、そこで望ましくない粒子とダストが除去される。規格外粒子は、ミキサーアグロメレーター25に加えることによって、本プロセスの適当な部分において再処理され（サイズの大きすぎる粒子はこのような再処理の前に破砕される）、また規格内粒子は別の吸収チャンバー33に通され、そこでこれらの粒子にバインダーの溶液が噴霧され、このとき粒子は流動床35を通して上向きに進んでいる空気によって動きつつ懸濁状態に保持されている。処理された粒子は回転水平ドラム37中でさらに凝集され、次いで回転乾燥機39において乾燥されるか、あるいは場合によっては処理された粒子は（さらなる凝集が必要とされないときには）流動床35のあとで直ちに乾燥することもできる。図示してあるように、使用している乾燥機は熱風によって乾燥を行う。熱風はヒーター41にお

いて加熱生成されてサイクロンもしくは遠心分離機を通して進み、ここで微細粒子が回収されて再生される。回転乾燥機を出た生成物はケイソン(Kason)振動篩43にてふるい分けされ、所望の凝集塊が出口45から取り出される。

図示してある如く、使用されているプロセスは連続プロセスであるが、半連続プロセス又はバッチプロセスを実施することもできる。しかしながら、このような場合、本発明によるプロセスの利点を最大限に得るためには、その場で中和された洗剤用酸のキャリア粒子による吸収が速やかに起こらなければならない、吸収が速やかに起これば、洗剤は高温で流動状態のときにも使用することができ、洗剤の好ましくない加水分解も避けられる。本発明の他の望ましい特徴は、洗剤が粒子によって吸収されるまで（吸収区域においてある程度凝集することがある）、中和された洗剤小球体及びキャリア粒子を自由懸濁かつ自由運動の状態に保持するために流動床空気を使用するという点である。吸収区域においてこのように空気が流れる

こと、そして中和された洗剤塩の噴霧小球体がキャリアによって取り囲まれることによって、洗剤溶液と吸収区域壁体との接触が防止されるかあるいは大幅に抑制され、これにより洗剤の加水分解、塊状物の形成、及び不均一な組成物の生成が起こりにくくなる。流動床空気とキャリア粉末も洗剤塩溶液を冷却する作用を果たしている。同様に、溶液又はスラリー中において好ましくない“ホットスポット(hot spot)”の生成が防止される。このホットスポットは、不均一な中和速度又は不十分な中和により生じる。

第2図においては、ベントナイト粉末又は他のキャリア粉末の本システムへの添加が矢印47によって表されている。矢印49と49'は、反応容器51と円錐形蓋53の周りを通って行く様子を示している。ベントナイトの流動床55が反応容器51を取り囲み、そして3本の矢印で示されているように、ベントナイトは流動床から下に向かって吸収区域13へと流れていく。反応容器51においては、反応温度ができるだけ一定に保たれるよう混合羽

根57により反応混合物が運動状態に保持され、そして中和された生成物が連続的に取り出されて空気圧式噴霧ノズル59を通して吸収区域又は吸収チャンバー13に液状噴霧61の形で噴霧される。矢印63は空気の流れのパターンを示しており、そしてさらに液状噴霧61が吸収チャンバーのフラストコニカル(Frustoconical)壁体15と接触するのをキャリア粒子が防いでいる様子を示している。ベントナイト、洗剤用酸、及び中和剤の装入速度、並びに空気の流量は、吸収区域から取り出されるキャリア/LAS粒子が所定の段階で所望の程度と所望のサイズに凝集されるよう調整される。キャリア/LAS粒子は流動床装置25へと下降し、そこで作動流動床26が形成され、空気がこの作動流動床を通して上向きに進んで吸収チャンバー13へと入っていく。この空気は、より高い場所の都合の良い位置において本システムから除去することができる。凝集した生成物又はある程度凝集した生成物が、所定のサイズ及び嵩密度に達したときに取り出され、バインダー処理によって硬化さ

れ及び／又は乾燥され、そして必要に応じて最終洗剤組成物の他の成分と混合される。

第3図において、反応容器51は低位置の攪拌機57と高位置の攪拌機58を含み、これらは空気作動式であり、空気をバブリングさせることによって反応混合物60が混合され易くなっている。図示されているように、洗剤用酸は入口21を通過して入り、中和用溶液（水酸化ナトリウム水溶液）は入口23を通過して入る。どちらもその流れはヘッド22と24によって分割されて、反応物がより均一に配分され易くなっている。反応物の添加と生成物の取り出しを調整して、反応が完全に進行するようにする。生成物が取り出される“ヒール”は本質的に中性であり、反応物は殆ど含まない。中和されたスラリー状態の洗剤（中和熱により流動性が保持され易くなっている）が出口62と噴霧ノズル59を通して取り出され、吸収チャンパー13内にスプレー61として排出される。

本発明のプロセスにおいて中和されるアニオン性有機合成洗剤用酸は、中和することによって水

溶性のアルカリ金属塩（例えば、スルホン酸塩ナトリウム）にすることのできるような酸である。

このような酸としてはアルキルベンゼンスルホン酸がある。好ましいのは直鎖の高級アルキルベンゼンスルホン酸類である。このような酸類に対応する種々のアニオン性洗剤については、シェワルツ、ベリー、及びバーチによる“界面活性剤と洗剤、Vol. II、インターサイエンス・パブリッシャーズから1958年発行”に説明されており、本文献を参照の形でここに引用する。通常はスルホン酸が使用されるけれども、他のアニオン性洗剤用酸（例えば、高級脂肪アシルサルコシンや高級脂肪アシルイセチオン等）を使用することも本発明の範囲内である。一般には、アニオン性洗剤用酸の高級アルキル（又はアシル）基は10～18個の炭素原子（好ましくは12～15個の炭素原子）を有し、エトキシ化されている洗剤用酸のエトキシ含量は1分子当たりエトキシ基が3～30個の範囲であるのが好ましい。極めて好ましい高級アルキルベンゼンスルホン酸においては、高級アルキル親油部

は直鎖状で12～13個の炭素原子を有するのが好ましい。

アニオン性洗剤用酸に対する中和剤は、一般にはアルカリ性のアルカリ金属化合物（例えば、水酸化ナトリウムやアルカリ性ナトリウム塩）であり、これらの中では炭酸ナトリウムが好ましい。しかしながら、重炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、及びポリリン酸ナトリウム等のような、他の十分にアルカリ性の塩（ビルダー塩でもある）も有用な中和剤である。

洗剤用酸の中和後に直ちにこの中和塩と混合及び／又は凝集される水不溶性のキャリアーは、炭酸カルシウム、タルク、クレー、及びゼオライト等を含むいかなる好適な物質でもよいが、洗剤／キャリアー組成物に対して又はこのような中間生成物を組み込む最終的な洗剤組成物に対して望ましい特性を付与するような機能性物質であるのが好ましい。従って、モンモリロナイトタイプのスメクタイトクレーのような布帛軟化用クレー、例えば膨潤性ベントナイトが最も好ましいキャリアー

である。上記物質も含めて洗濯用洗剤組成物において有用な機能を果たす他の物質としては、ゼオライト（ビルダーとして作用）、シリカ（クレンザー用）、タルク（磨き剤として作用）、及び炭酸カルシウム（これも磨き剤として作用）等がある。一般にはキャリアーは水不溶性であるが、場合によっては水溶性であることもある。例えば、キャリアーが中和された洗剤塩に対する水溶性ビルダーとして作用する場合、また中和剤水溶液を捕ったり中和剤水溶液に置き換わったりして中和剤としても作用する場合などである。

中和される洗剤用酸は、例えばアルキルベンゼンのような親油性物質又はヒドロカルビルベースの物質に対する硫酸化（スルホン化）により得られる形でもよい。一般に、装入される洗剤用酸が直鎖状ドデシルベンゼンスルホン酸の場合、スルホン酸の濃度は80～100%、硫酸が0～20%、遊離のオイル（未反応物質又は有機副生物）が0～3%、そして水が0～5%である。代表的な直鎖状ドデシルベンゼンスルホン酸は、85～95%のス

ルホン酸、5～9%の硫酸、及び1～2%の遊離オイルを含み、含水量は1%以下、好ましくは0.5%未満である。前記物質は、中和のための反応容器中に装入できるよう液状であり、かつポンプ送りが可能である。通常、装入される洗剤用酸の温度は40～60℃の範囲であり、これによって流動性が保持され易くなっている。

中和剤（好ましくは水酸化ナトリウム水溶液）は、水酸化ナトリウム濃度ができるだけ高くなるよう調製され、通常40～50重量%、好ましくは約49～50%であり、これは約38%の Na_2O に相当する。他の中和剤が使用される場合も、濃度はできるだけ高くされるが、洗剤の局在的な分解を起こさずに中和が行われるよう流動性は保持させる。

使用される反応物の比率はほぼ化学量論量であるが、アルカリ性ビルダー塩の水溶液が中和剤として使用される場合、過剰量（通常約10%）が使用される。当然のことながら、こうした化学量論比率と過剰量は、存在する他の酸性物質（例えばスルホン化反応において使用される過剰のスルホ

ン化剤から生じる硫酸）も含めて、装入される洗剤用酸のトータルの酸度に基づいて算出される。

反応容器内にて作製される中和洗剤は、通常50～80%の、しばしば60～75%の活性洗剤成分を含む。洗剤と共に存在する他の物質は、硫酸ナトリウム、副生物である遊離オイル、水、及び極めてまれであるが未反応の洗剤用酸及び／又は未反応の中和剤などである。生成物は流動性があり、噴霧ノズルを通して反応容器から吸収区域に噴霧することができる。通常、このようなスラリー／溶液の温度は、流動性を保持し易くするために50～100℃の範囲の温度となっている。

ベントナイト及び前記した他の粒状キャリアはいかなる好適な粒状物の形態であっても、またいかなる好適なサイズであってもよいが、一般には粒子のサイズは第140シーブ（米国篩系列）以下であり、また少なくともベントナイト及び使用される他のクレーに対しては、粒子は第200シーブを通過するだけの十分に小さな、そしてさらに好ましくは第325シーブを通過するだけの十分に

小さなサイズである。このような粒子サイズを有する膨潤性で布帛軟化用のベントナイトは、インダストリア・ケミカ・カルロ・ラヴィオサ(Industria Chimica Carlo Laviosa)、アメリカン・コロイド・カンパニー(American Colloid Company)インダストリアル・ディヴィジョン、及びジョージ・カオリン・カンパニー(Georgia Kaolin Company)を含めた種々のメーカーから入手することができ、これらのメーカーからの好適なベントナイトは、それぞれラヴィオサAGB、アメリカンコロイド、及びミネラルコロイドの製品名で販売されている。

吸収区域からの洗剤／キャリア生成物は通常、5～40%のアニオン性有機合成洗剤と50～95%のキャリアを含み、中和された洗剤塩（例えば直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム）とキャリア（例えばベントナイト）との比は一般には1:3～1:4の範囲であるが、これは1:3～1:8まで広げることができる。さらに、0～20%のバインダー、補助剤、及び水が存在してもよく、こ

れらはキャリアと共に、又はキャリアに引き続いて吸収区域に加えることができる。吸収区域を出る粒状生成物は、粒子サイズが8～120シーブの範囲で嵩密度が少なくとも0.5g/ccであるのが好ましいが、粒子サイズが10～100シーブの範囲で嵩密度が0.6～0.7g/ccであるのがさらに好ましい。しかしながら、より小さなサイズでより低い嵩密度の粒子を吸収区域で作製し、そして引き続き凝集させて所望の範囲のサイズと密度にすることもできる。ケイ酸ナトリウム又は有機ポリマー溶液を使用してバインダー処理によって同時に又は順次に硬化させた好ましい凝集塊は、50～70%のベントナイト、20～35%の洗剤塩、5～10%のケイ酸ナトリウム（又は他のバインダー）、及び残部として2～10%の硫酸ナトリウムと洗剤に付随する他の物質を含む。上記のパーセンテージは乾燥基準によるものであり、水分の割合は1～15%の範囲であるが通常は1～5%である。

本発明の装置においては、反応容器と吸収区域は共軸的に配置されているのが好ましく、反応生

成物は反応容器の底部から吸収区域の頂部に排出され、液滴の形で吸収区域に噴霧される。同時にベントナイト又は他のキャリア粉末が噴霧パターンの“外側”でうず巻き状に装入される。従って、均一な粒子を生成し易くするために、またベントナイトへの液体の吸収を促進させて（少なくとも部分的に）凝集させ易くするために、洗剤溶液又は洗剤スラリーとベントナイトはどちらも微粉末の形態となっている。生成物は、循環しつつあるベントナイト粒子より重いので、吸収区域の下に設けられている流動床又は他のミキサーもしくはアグロメレーターへと下降し、そこでさらに凝集される。空気又は他の適切なガスが流動床から吸収区域へと進み、粒子と液滴の運動を保持する作用をする。既に説明したように、本発明のプロセスは連続プロセス（大きな利点の1つ）であるが、半連続プロセスやバッチプロセスに対しても適用できることは明らかである。

プロセスの種々の変形においては、図示した流動床ユニット以外のミキサー—アグロメレーター

点を有する。従って、主として無機ビルダー塩（例えばトリポリリン酸ナトリウム）からなる噴霧乾燥ベースビーズと生成物とをブレンドして、高嵩密度のビルダー入り粒状アニオン性洗剤組成物を得ることができる。またこれとは別に、生成物は単独で使用することも、あるいは他の洗剤組成物と併用することもできる。

従来技術による方法及び装置を凌ぐ本発明の種々の利点について言及してきたので、その詳細を繰り返して説明することはしない。しかしながら、本発明により提供される装置は、統合された形となっていて供給速度と共同的に作用し、生成物の特性を容易に制御できるようになっていることは明らかである。さらに、生成物の分解が最小限に抑えられ、廃棄物は殆ど生成せず、熱が保存され、そして壁体への堆積が最小限に抑えられる。しかしながら、最も重要なことは、高嵩密度の布帛軟化用アニオン性洗剤粒子を容易に製造することのできる効率的な方法が説明されていることであり、上記粒子は外觀が良く、さらさらしていて、貯蔵

を使用することができる。図面の流動床ミキサーは、オブライエン(O'Brien) アグロメレーター、V—ブレンダー、水平回転ドラム、又はエアロマチック流動床等いずれのタイプであってもよいが、VOMMターボ・ミキサーを併用する形で又は併用せずに、VOMMターボ・ドライヤー（ミキサー及びグラニュレーターとしても作用する）を使用するのが望ましいことが最近見出されており、このような装置は前記した米国特許出願のうちの2番目に挙げた特許出願に記載の方法で使用することができる。本発明の他の変形においては、反応容器を洗剤用酸に対するミキサーとして使用することができ、洗剤用酸を吸収区域において中和用アルカリビルダー粒子に対して噴霧することができる。

本発明の種々の生成物は、所望の粒子サイズ範囲（特に10～100シーブ）にて比較的簡単に作製することができ、得られた生成物は比較的高い嵩密度（好ましくは0.6～0.7g/cc（アニオン性洗剤を含んだクラッチャーミックスを噴霧乾燥したときには得られない））であるというさらなる利

時にケーキを形成することがない。

以下に実施例を説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。特に明記しない限り、部は全て重量部で表示し、温度は全て℃で表示してある。

実施例1

第1～3図に示した装置を使用して、噴霧ライン(21と23)を通して化学量論割合の直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸と水酸化ナトリウム溶液を反応容器(51)に供給し、攪拌しながら反応容器中で反応させて中和洗剤塩（直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）を得た。仕込んだスルホン酸は91%の直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸、7%の硫酸、1.5%の遊離オイル（未反応炭化水素）、及び0.5%の水を含み、水酸化ナトリウム溶液は49%NaOH水溶液である。従って、34.1kgの苛性溶液を使用して化学量論的に100kgのスルホン酸を中和した。なおスルホン酸は炭化水素を発煙硫酸でスルホン化して得られたものである。中和反応の結果、96.1kgの直鎖ドデシルベンゼンス

ルホン酸ナトリウム、10.1kgの硫酸ナトリウム、及び7.6kgの水（さらに、スルホン酸と共に装入された水0.5kg及び水酸化ナトリウム水溶液による水11.5kgが存在）が得られた。反応容器の保圧時間は約20秒であり、反応温度は約90℃に保持した。反応物を加えるにつれて中和生成物をヒールから連続的に取り出した。高温（90℃）にて中和された生成物は液状であり、約70%の直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含有した（理論パーセントは76%）。十分な混合ができるように、また吸収区域又はチャンバーへの噴霧がうまくできるように、必要であれば、混合物を水で希釈してもよい。次いで、中和された液状の洗剤を噴霧ノズルから吸収区域に噴霧して洗剤の小球体（通常は1mm未満、好ましくは0.5mm未満の粒径）を生成させた。上記噴霧は、図示してある如く、本質的に軸に沿って下向きかつ外向きに、キャリア粒子のシュラウド(shroud)中へと行われる。このときキャリア粒子は、吸収区域内の環状通路において洗剤溶液小球体と共に急速に移動しつ

つあり、これによって液状洗剤と吸収区域壁体との接触が防止されている。

キャリアー粉末（デターコール(Detercol)P2という品名のラヴィオサ・ベントナイト）が、図示の如く反応チャンバーの周囲部から流動床(55)に供給され、中和された洗剤溶液小球体のスプレーに関して周縁にかつ外側に移動する形で、キャリアー粉末が流動床から吸収チャンバーに排出される。洗剤小球体がベントナイト粒子に付着し、このときこの2つの成分は動いている空気で運動状態に保持され、そして混合生成物が吸収チャンバーを出ていく。吸収区域で得られた混合物及び/又は凝集物が回転ドラム27又は適切な流動床においてさらに混合され、状態調節され、及び/又は凝集される。吸収区域の保圧時間は約5分である。LAS-ベントナイト粒子が、吸収区域から、バインダー溶液を噴霧することによって硬化するための装置へと送られ、次いで図面に示してあるように乾燥機へと送られる。引き続き、生成物が篩分けされ、規格外の物質が吸収区域に戻され、そ

して粒子のサイズが減少される。

乾燥処理した生成物は、乾燥基準にて、59.7%のベントナイト、8%のケイ酸ナトリウム、26%の直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、及び5.3%の他の物質（硫酸ナトリウムと遊離オイル）を含み、水分含量は約4%である。冷却後、上記生成物と噴霧乾燥したビルダーベースビーズ組成物とを1:3の比率で混合して、最終的なアニオン性ビルダー入り有機合成粒状洗剤組成物を得た。LAS/ベントナイト凝集物の粒子サイズは10~80シーブの範囲、嵩密度は約0.6g/ccであり、ビルダービーズの粒子サイズは同じ10~80シーブの範囲、嵩密度は約0.6g/ccである。ビルダービーズ組成物は、約50%のトリポリリン酸ナトリウム、約5%のケイ酸ナトリウム、約25%の硫酸ナトリウム、約15%の水、及び約5%の補助剤（蛍光増白剤、香料、酸化防止剤、酵素、及び着色剤等）を含んでいる。このようなビルダービーズについては、本明細書にて前述した2つの特許出願のうち先に記載した特許出願において詳細に説明さ

れている。

LAS/ベントナイト凝集物及びビルダー入り洗剤はいずれも、外観が良好であり、さらさらしていて、ケーキを形成することもなく、また分離を起こすこともない。これらはいずれも自動洗濯機の計量分配ユニットから自動分配するのに適しており、また満足できる濃縮粒状洗剤組成物として販売するのに適している。これらは汚れた洗濯物を効果的に洗浄し、ベントナイトは有用な布帛軟化用成分として作用した。

使用する装置は人による操作及び制御が簡単であり、操作上の問題は殆どなく製造を行うことができる。ベントナイトは、吸収区域に噴霧される液状洗剤に対する有効な吸収剤であり、吸収区域壁体上に液状洗剤のケーキが形成されるのを防止する。

上述した手順の変形においては、吸収チャンバーからの生成物が直接ターボミキサーに、そしてターボミキサーからターボドライヤーに送られる。ターボドライヤーは、ビーズを小球体にして乾燥

するという機能を果たす。さらに、ミキサーに送る代わりに、吸収チャンバーからの生成物を直接ターボグラニューレーターに、又は所望の凝集物を生成させるための他の適切な装置に送ることもできる。

実施例 2

実施例 1 に記載の装置を使用し、装入原料を変えて行った。キャリアーとしてベントナイトのみを使用する代わりに、ベントナイトを等割合の炭酸ナトリウムと混合した（キャリアーのトータルとしての割合は同じ）。さらに、洗剤用酸を中和するのに、苛性溶液の代わりに化学量論割合の炭酸塩溶液を使用することもできる。ベントナイトは布帛軟化特性及びキャリアー特性に寄与するが、炭酸塩はアニオン性洗剤に対するビルダーとして及びキャリアーとして、あるいは過剰に（例えば 30% 過剰）使用したときには中和剤として作用する。これらのプロセスから得られた生成物をビルダーベースビーズと混合することによってビルダー入り洗剤組成物を作製する場合、ビルダービー

ズ：凝集物の同じ比率が使用され、こうして得られるビルダー入り洗剤組成物はビルダー（炭酸塩）の含量が多くなる。しかしながら、このビルダー入り洗剤組成物は、実施例 1 において述べた他の望ましい特性を有する（但し、ベントナイトの含量が少なくなっているため、布帛軟化作用は低下している）。

実施例 3

本発明のプロセスのさらに他の変形において、実施例 1 に記載のスルホン酸 23 部を“反応容器” (51) 中で混合し、吸収区域に噴霧した。このときスルホン酸は、140 シーブ未満のサイズの渦巻き状に移動している炭酸ナトリウム粒子に当たり、炭酸ナトリウムとスルホン酸の割合は 77:23 となった。スルホン酸（及びそれに付随する硫酸）が炭酸ナトリウムにより中和されて洗剤塩、二酸化炭素、重炭酸ナトリウム、及び水が生成し、炭酸ナトリウムの一部が未反応のまま残存した。吸収区域からの流出物を、実施例 1 と 2 に記載の手順に従って混合し、凝集させ、そして乾燥すると、

こうして得られた生成物は、噴霧乾燥したベースビルダービーズと混合して高濃密度のビルダー入り粒状洗剤組成物を作製するのに十分使用できることがわかった。

実施例 4

前記実施例 1 において、第 1 図に示したターボドライメックスタイプ (Turbodrymex-type) のプラントを使用する代わりに、吸収チャンバーからの流出物を直接 VOMM ターボドライヤーに送った。得られた生成物は濃密度が高く、0.9g/cc という高い値が得られた。ターボドライヤーのみを使用する代わりに、吸収チャンバーとターボドライヤーとの間に VOMM ターボミキサーを組み込んで行った結果、本質的に同じタイプの生成物が得られた。

実施例 5

実施例 1 ～ 4 に記載のプロセスを ±10%、±20%、及び ±30% 変えて行い、このとき前記比率を前述した範囲内に保持した。これらのプロセスは問題なく進行し、得られた生成物は許容しうるものであった。本発明の他の変形においては、直鎖

ドデシルベンゼンスルホン酸を使用する代わりに直鎖トリデシルベンゼンスルホン酸を使用し、そしてさらに他のプロセスにおいては、アルキルベンゼンスルホン酸の代わりにラウリル硫酸やパラフィンスルホン酸等も含めた他のアニオン性洗剤を使用して、本明細書に前述した範囲内でプロセス条件を変えて行った。これらのプロセスは問題なく進行し、得られた組成物は、アニオン性粒状洗剤組成物として、あるいは高濃密度のビルダー入りアニオン性粒状洗剤組成物の成分として許容しうるものであることがわかった。

実施例及び図面を参照しつつ本発明を説明してきたが、本発明はこれらに限定されるものではない。なぜなら、本明細書を容易に理解することのできる当技術者であれば、本発明の精神と範囲を逸脱することなく種々の変形が可能となるからである。

4. (図面の簡単な説明)

第 1 図は、キャリアー粉末（ベントナイト）がその場で作製された中和洗剤塩と混合され、流動

床において粒状ベントナイト/LAS 洗剤組成物が混合及び少なくとも一部凝集され、次いで最終的な他の洗剤組成物成分と混合され、篩分けされ、バインダー（ケイ酸塩）で処理して硬化され、そして得られた粒子が乾燥される、という本発明のプロセスを示した概略の流れ図である。

第2図は、第1図に示した装置の最初（上流）の部分に対する概略の一部切り欠き図である。

第3図は、第1及び2図における反応容器（ここで洗剤用酸と中和用溶液が反応する）の概略の一部切り欠き図である。

代理人 弁理士 湯 浅 恭 三
(外 4 名)

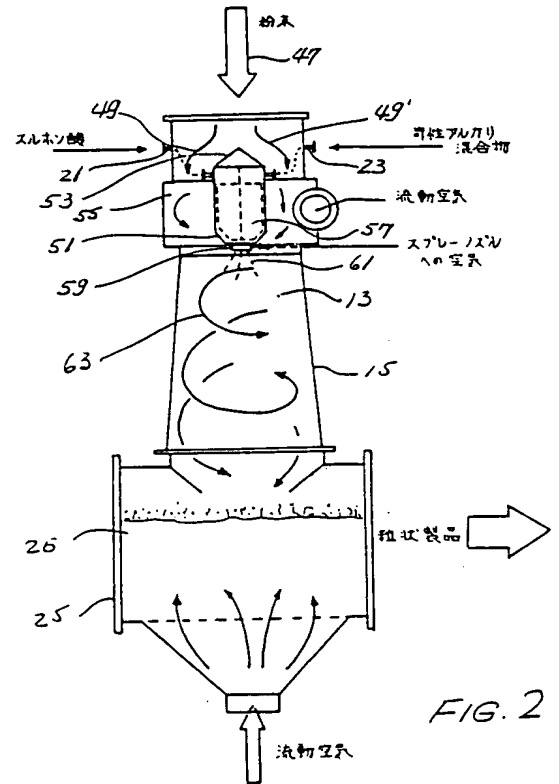


FIG. 2

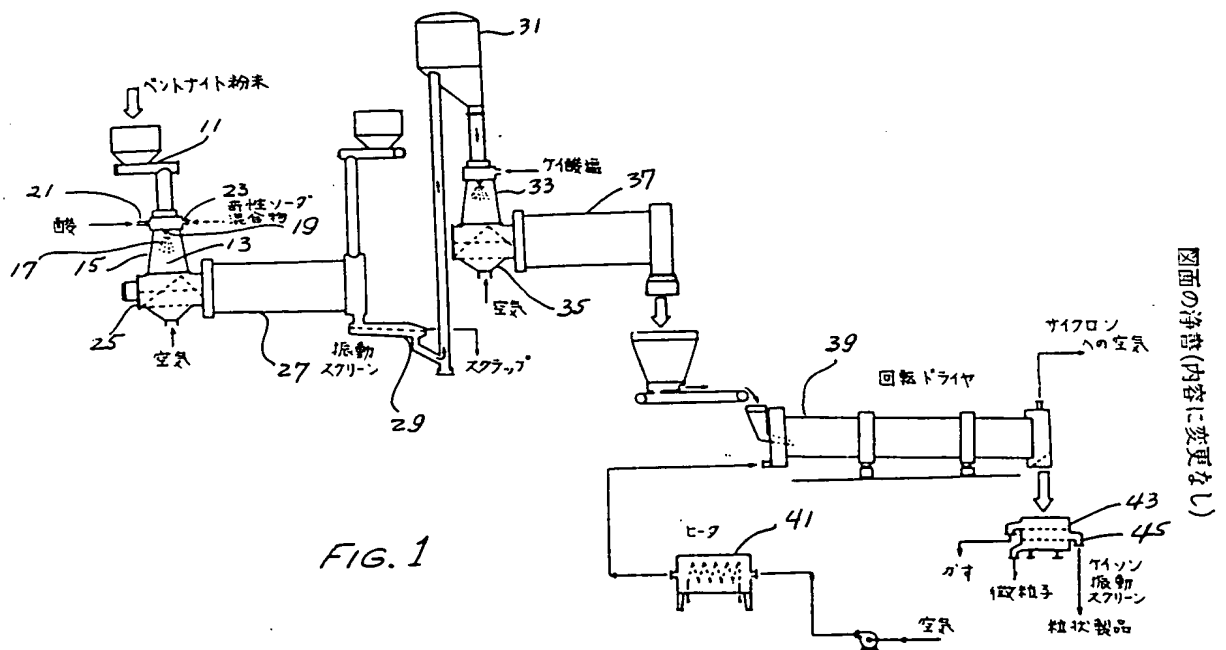


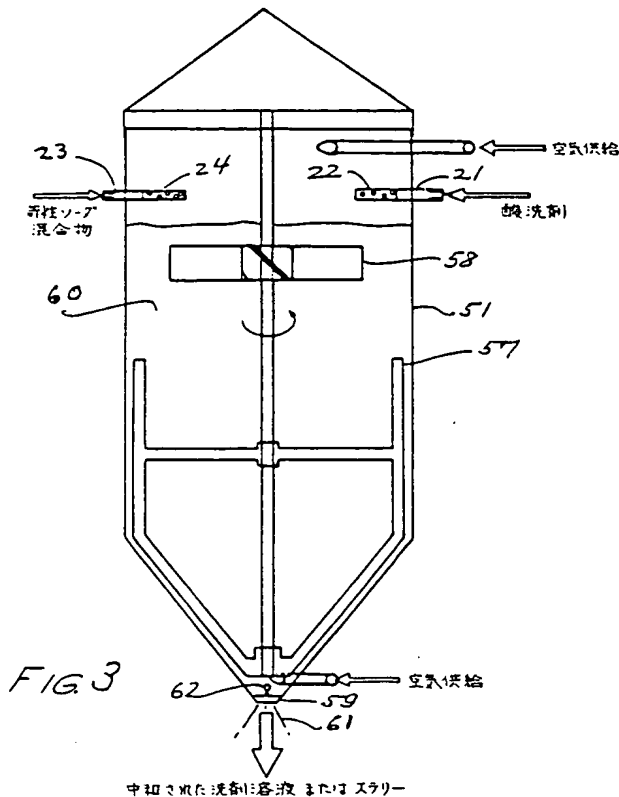
FIG. 1

図面の浄書(内容に変更なし)



平成元年 8月 7 日

特許庁長官 吉田文毅 殿



手続補正書

平成元年 9月 4 日

特許庁長官 吉田文毅 殿



1. 事件の表示

平成1年特許願第140918号

2. 発明の名称

粒状洗剤組成物の製造法



3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

名 称 コルゲート・パーモリブ・カンパニー

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビル 206区

電話(270)-6641~6

氏 名 (2770) 弁理士 湯 浅 恭 三

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄

6. 補正の内容

別紙の通り

方式
審査

1. 事件の表示

平成1年特許願第140918号

2. 発明の名称

粒状洗剤組成物の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

名 称 コルゲート・パーモリブ・カンパニー

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビル 206区

電 話 270-6641~6

氏 名 (2770) 弁理士 湯 浅 恭 三

5. 補正の対象

適正な図面

6. 補正の内容

別紙の通り (尚、図面の内容には変更なし)

方式
審査

(別紙)

1. 特許請求の範囲を下記の通り補正する。

「1. (a) 反応容器内にてアニオン性有機合成洗剤用酸とこれに対する中和剤とを、相当する中和洗剤塩が液状またはスラリー状で生成するのに十分な比率で反応させる工程；

(b) 前記中和洗剤塩を反応容器から取り出す工程；および

(c) こうして得られた洗剤塩を吸収区域においてこれに対する粒状キャリアーと直接接触させ、洗剤塩-キャリアー組成物を粒状の形態で得る工程；

の各工程を含む、粒状洗剤組成物の製造法。

2. 前記アニオン性洗剤用酸がナトリウム直鎖C₁₂₋₁₈アルキルベンゼンスルホン酸であり、前記中和反応が反応容器内にて水性液状媒体中で行われ、水性媒体中の洗剤塩が反応容器から直接吸収区域に排出され、このとき固体キャリアー物質の粒子がガス状媒体中で循環されていて、これらの粒子に対して前記中和洗剤塩がスラリー状で噴

露され、これによって中和洗剤塩が吸収される、請求項1記載の製造法。

3. 前記洗剤用酸がナトリウム直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸であり、前記中和剤が本質的に化学量論比率にて使用される濃度約50%の水酸化ナトリウム水溶液であり、前記洗剤塩が水溶液の形で高温にて反応容器から前記吸収区域に排出され、前記ガス状媒体が空気であり、そして前記キャリア物質がベントナイト、ゼオライト、および水溶性の無機ビルダー塩からなる群から選択される、請求項2記載の製造法。

4. 前記吸収区域が壁体で仕切られ、前記粒状キャリアがベントナイト粉末であり、このベントナイト粉末が、ベントナイトによる洗剤塩溶液の吸収が起こる前に洗剤塩溶液が吸収区域仕切り壁体に接触するのを防ぐような様式で、噴霧された洗剤塩溶液の周りで吸収区域を通して移動されている、請求項3記載の製造法。

5. 吸収区域を通過する物質の通路が実質的に垂直の下向きで、その移動は垂直軸の周りで行わ

00シーブの範囲である、請求項6記載の製造法。

8. (a) 反応容器；

(b) 液状のアニオン性有機合成洗剤用酸とこれに対する水性液状中和剤とを前記反応容器中に別々に送り込むための手段；

(c) 互いに接触すると反応するこれらの反応物を前記反応容器中にて混合するための手段；

(d) 前記反応容器と繋がっている吸収チャンパー；

(e) 中和された液状の洗剤塩反応生成物を前記反応容器から取り出し、この反応生成物を前記吸収チャンパー中に排出するための手段；

(f) 前記吸収チャンパーに粒状のキャリア物質を装入するための手段；および

(g) 前記吸収チャンパーの含有物、洗剤塩、前記吸収チャンパー中にて前記キャリアと前記洗剤塩溶液との接触により得られた組成物、およびキャリアを前記吸収チャンパー中で循環するための手段；

を含む、洗剤組成物の製造装置。

れ、得られた洗剤塩-ベントナイト組成物がアグロメレーター、グラニューレーターまたはタンブリングドラムに直接供給され、そこにおいて状態調整されるか、あるいは米国特許系列にて4~120シーブの範囲の粒子サイズを有するビーズの形態にされ、または前記組成物がミキサーに供給されてから引き続きアグロメレーター、グラニューレーターまたはタンブリングドラムに供給され、上記のような粒子サイズを有するビーズの形態にされる、請求項4記載の製造法。

6. キャリヤー区域からの洗剤塩-ベントナイト組成物が流動床凝集化区域に直接装入され、このとき前記凝集化区域を貫いて空気が前記吸収区域に向かって上向きに移動しており、洗剤塩-ベントナイト組成物が前記吸収区域から下向きに前記凝集化区域へと移動している、請求項4記載の製造法。

7. 直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとベントナイトとの比率が1:3~1:4の範囲であり、得られたビーズのサイズが第10~1

9. 前記吸収チャンパーがアグロメレーター、グラニューレーターまたはタンブリングドラムに直接繋がっていて、ここで前記塩-キャリア組成物がビーズの形態にされるか、あるいは、前記吸収チャンパーがミキサーに直接繋がっていて、このミキサーがアグロメレーター、グラニューレーターまたはタンブリングドラムと繋がっている、請求項8記載の製造装置。

10. 前記反応容器が前記吸収チャンパーに直接繋がっており、中和された液状の洗剤塩を反応容器から吸収チャンパーへと排出するための前記手段が洗剤塩を吸収チャンパーの内部に排出し、キャリア物質を吸収チャンパーに装入するための前記手段がキャリア物質を洗剤塩溶液の外側に装入し、そして吸収チャンパーの含有物を循環するための前記手段が空気を循環するための手段である、請求項9記載の製造装置。

11. 前記反応容器が垂直軸に関して本質的に円筒形であって円筒形またはフラストコニカルな形の吸収チャンパーの頂部に据え付けられており、

前記吸収チャンパーに粒状のキャリアー物質を装入するするための前記手段が前記キャリアー物質の流動床であって、この流動床が前記反応容器を取り囲み、液状アニオン性洗剤塩の外側にて制御可能な形でキャリアー物質粒子を前記吸収チャンパー中に排出し、これにより前記洗剤塩溶液が前記キャリアー粒子によって吸収される前に前記洗剤塩溶液と前記吸収チャンパーの壁体との接触が起こるのが防止される、請求項10記載の製造装置。

12. 前記吸収チャンパーが流動床ミキサーまたは流動床アグロメレーターに直接連結され、流動空気が前記の流動床ミキサーまたは流動床アグロメレーターを上向きに進んで前記吸収チャンパー中および前記吸収チャンパーに装入されている前記キャリアー物質の流動床中へと入り、そして前記吸収チャンパーから出る洗剤塩-キャリアー組成物が前記の流動床ミキサーまたは流動床アグロメレーターへと直接進む、請求項11記載の製造装置。

水性洗剤用酸を送り込むことによって反応させる工程、このとき前記のビルダー塩とベントナイトは前記洗剤用酸の外側にて前記吸収区域に送り込まれる；および

(b) 前記吸収区域において、空気の動きにより液滴状態の前記洗剤用酸と前記ビルダー粒子とを混合する工程、このとき空気の動きによる混合によって、前記洗剤用酸が前記のビルダー塩およびベントナイト粒子と接触する前に、また中和された洗剤塩がベントナイトによって吸収される前に、液状洗剤用酸と前記吸収区域の壁体との接触が起こるのが防止される；

の各工程を含む、粒状洗剤組成物の製造法。

18. アニオン性有機合成洗剤用酸の液滴と中和区域の壁体との間において回転運動している状態で保持されている炭酸ナトリウム粒子の内部に前記洗剤用酸を液滴の形で噴霧することにより、実質的にすべての洗剤用酸が炭酸ナトリウムによって中和され、そして過剰の炭酸ナトリウムをその上に有する中和洗剤塩の粒子が得られるまで反応

13. 前記の流動床ミキサーまたは流動床アグロメレーターが、凝集した粒子に硬化用バインダー溶液を塗布するための手段およびこのようにして得られた粒子を乾燥するための手段と繋がっている流動床アグロメレーターである、請求項11記載の製造装置。

14. 前記吸収チャンパーがミキサーに直接連結されていて、前記ミキサーがターボアグロメレーターと繋がっており、前記ターボアグロメレーターにおいて洗剤塩-キャリアー組成物の乾燥ビーズが得られる、請求項11記載の製造装置。

15. 前記粒状キャリアーが無機ビルダー塩である、請求項1記載の製造法。

16. 前記無機ビルダー塩が炭酸ナトリウムである、請求項15記載の製造法。

17. (a) ベントナイト粉末の存在下、壁体で仕切られた吸収区域において、アニオン性有機合成洗剤用酸と前記アニオン性有機合成洗剤に対する過剰の中和用粒状ビルダー塩とを、ビルダー塩とベントナイトの内側にて前記吸収区域に液状

させる工程、

を含む、壁体で仕切られた中和区域において粒状ビルダー入り洗剤組成物を製造する方法。」

以 上